Ueber die

Darstellung der Ester

und über die

Verbindungen des Acetons mit einigen mehrwertigen Alkoholen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

von

Arthur Speier

aus Berlin.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1896.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Meinem teuren Vater

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0064

Erster Teil.

Darstellung der Ester.

Einleitung.

Berthelot und St. Péan de Gilles haben sich schon im Jahre 1862 und 1863 mit ausführlichen Untersuchungen über die Esterbildung beschäftigt und die Ergebnisse ihrer gemeinschaftlichen Forschungen in den Ann. Chim. et Phys. [1]) niedergelegt. Sie fanden, dass die Geschwindigkeit der Esterbildung durch Erwärmen zwar beschleunigt, dass aber bei gegebenen Gewichtsmengen von Alkohol und Säure stets eine Grenze erreicht wird, die nur durch die relativen Gewichtsmengen und die Natur beider Componenten bestimmt ist.

Durch die einfache Betrachtung geleitet, dass die Gewichtsmengen Alkohol und Säure, die sich in der Zeiteinheit verbinden, dem Produkt der reagierenden Massen, die sich natürlich mit der Zeit fortschreitend vermindern, proportional sind, stellen beide Forscher schliesslich eine Formel auf, nach der sich die Geschwindigkeit der Esterbildung in einem bestimmten Zeitmoment und die Grenze leicht berechnen lassen.

Später ist van't Hoff [2]) zu einer ähnlichen Formel geleitet worden; Guldberg Waage und

[1]) Ann. Chim. et Phys. 65, 385; 66, 5; 68, 225.

[2]) Ber. 10, 669.

Thomsen[1]) zeigten dann, dass dieselbe nicht nur bei der Aetherficierung, sondern überhaupt bei allen begrenzten Reaktionen Gültigkeit hat,

Mentschutkin[2]) hat dann die Untersuchungen über die Esterbildung auf die verschiedenen homologen Säuren und Alkohole ausgedehnt. Er erhitzte molekulare Mengen der Säure und des Alkohols ohne Zusatz einer Hülfssäure 216–480 Stunden im Einschlussrohr auf 155°, stellte dann die Menge der unveränderten Säure fest, und berechnete die Menge des gebildeten Esters. Als Ausgangspunkt wählt er die Ameisensäure, deren Geschwindigkeit und Grenze er gleich 100 setzt; stufenweise geht er zu den höheren Homologen über und studiert die Gesetze, die sich aus der Substitution des Wasserstoffs der Ameisensäure durch Kohlenwasserstoffreste für die Grenze und Geschwindigkeit ergeben. Er findet so auf rein experimentellem Wege, dass eine derartige Substitution einerseits eine Verminderung der Geschwindigkeit, andererseits aber eine Erhöhung des Grenzwertes zur Folge hat.

Der zweite Teil seiner Untersuchungen umfasst die Gesetzmässigkeiten, durch die sich der Einfluss der Isomerie und des Molekulargewichts zu erkennen geben, näher darauf einzugehen, würde hier zu weit führen, ich muss deshalb auf die Originalarbeiten verweisen.

Berthelot[3]) hat erst im Jahre 1879 seine Arbeit wieder aufgenommen und durch Untersuchungen: „Ueber die Rolle der Hülfssäuren bei der Aetherbildung“ zum Abschluss gebracht. Er wählte für seine Versuche die Essigsäure, die er unter

[1]) Ber. 10, 1025.
[2]) Journal für prakt. Chemie [2] 24, 49; [2] 25, 193.
[3]) Bulletin de la Société Chimique nouvelle, Serie 31, 341.

den mannigfaltigsten physikalischen und chemischen Verhältnissen mit dem Aethylalkohol unter Mitwirkung von 0,67—11 % Chlorwasserstoffsäure combinierte. In einer Tabelle ordnet er die Grenzen wie die zugehörigen Geschwindigkeiten übersichtlich an, um seine Schlussfolgerungen zu ziehen; er zeigt, dass die zugesetzte Mineralsäure bei gewöhnlicher Temperatur von sehr grossem und bei 100° auch noch von recht merkbarem Einfluss auf die Ausbeute an Ester ist.

Durch umfangreiche Beobachtungen, welche die Nebenprodukte der wechselseitigen Einwirkung der Reaktionscomponenten wie thermochemische Versuche umfassen, erhält die Abhandlung schliesslich ihren Abschluss.

Während Berthelot und Mentschutkin lediglich die theoretische Seite der Aetherbildung in das Auge fassten, liegt dieser Arbeit, die ich auf Veranlassung von Herrn Prof. E. Fischer ausführte, die Idee zu Grunde, die Verwendung der verdünnten Salz- und Schwefelsäure bei der Esterbildung für die Praxis des Laboratoriums zu erproben. Obwohl, wie ich bereits zeigte, die Verwertung verdünnter Mineralsäure zu diesem Zweck schon bekannt war, so hat sie doch für die praktische Darstellung von Estern bisher keine Anwendung gefunden. Die Resultate Berthelot's scheinen vielmehr bei der Mehrzahl der Chemiker die Ueberzeugung hervorgerufen zu haben, dass eine grössere Menge Salzsäure die Esterbildung allgemein günstig beeinflusse. Zeugnis davon giebt das übliche Verfahren, die Ester durch Sättigen der alkoholischen Lösungen mit Chlorwasserstoff zu bereiten, das auch V. Meyer[1]) in zahlreichen Versuchen fast ausschliesslich benutzt hat.

---

[1]) Ber. 27, 1580.

Ich habe nun auf Grund einer grossen Reihe von Versuchen konstatieren können, dass in den meisten Fällen durch Kochen einer Säure mit der dreifachen Menge Aethylalkohol abs., der 1 bis 3 % Chlorwasserstoffsäure oder 10 % Schwefelsäure enthält, die Veresterung besser bewirkt wird, als durch Sättigen der alkoholischen Lösung mit gasförmiger Salzsäure. Da es mir bei meinen Versuchen nur auf die praktische Brauchbarkeit der Methode ankam, so habe ich auf genaue Messungen der Reaktionsgrenzen wie auf die Variation der Temperatur und den Einfluss sehr langer Erhitzung verzichtet, und die Bedingungen so gewählt, wie sie bei präparativen Arbeiten bequem innegehalten werden können. Geprüft wurden nur Aethyl- und in einigen Fällen auch Methylalkohol und als Hülfssäuren Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure, ferner wurden die Ester stets in reinem Zustand isolirt und nur diese Menge als Ausbeute angegeben.

Die Benzoesäure lieferte beim Kochen mit nur der doppelten Menge Aethylalkohol abs., und 10 g concentrierter Schwefelsäure 90 % der theoretischen Menge an reinem Ester, während man nach dem bisher üblichen Verfahren[1]) durch Sättigen der alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff bei Anwendung von 1 Teil Benzoesäure und 4 Teilen absolutem Alkohol nicht mehr als 73 % erzielt. Berücksichtigt man die unvermeidlichen Verluste, so kann man sagen, dass die Esterbildung unter den von mir gewählten Bedingungen fast quantitativ verlaufen ist, und da der überschüssige Alkohol leicht wiedergewonnen werden kann und die Entfernung der Mineralsäure keine

[1]) Vergleiche hierzu E. Fischer, Anleitung z. Darst. org. Präp., pag. 8.

Schwierigkeiten bietet, so ist dies Verfahren für die Praxis gewiss am meisten zu empfehlen. In nachfolgender Tabelle stelle ich zunächst eine Reihe von Versuchen übersichtlich zusammen; aus ihnen erhellt deutlich die praktische Brauchbarkeit der Methode, die sich auch ganz besonders bei solchen Substanzen empfiehlt, die die Einwirkung starker Mineralsäuren schlecht vertragen. Keineswegs aber sollen die aufgeführten Ausbeuten darüber entscheiden, ob die gewählten Bedingungen am günstigsten sind, die Ausbeute wird sich voraussichtlich durch Erhöhung der Alkohol- und Säuremengen noch vielfach steigern lassen.

Säuren.	Alkohol.	Mineralsäure.	Dauer des Kochens.	Ausbeute an neutralem Ester	
				rein	% der Theorie.
Benzoesäure 50 g	100 g Aethylalkohol abs.	3 g HCl	2 Std.	46,8	74,6 %
„ „	100 g „	1 g HCl	2 Std.	39,7 g	63,2 %
„ „	150 g „	1,5 g HCl	2 Std.	42,72 g	68,1 %
„ „	100 g „	10 g conc. H_2SO_4	3 Std.	55 g	87,6 %
10 g α-Naphtoesäure.	30 g Aethylalkohol abs.	0,9 g HCl	4 Std.	8,7 g	74,8 %
10 g „	30 g „	3 g conc. H_2SO_4	4 Std.	8,5 g	73,1 %
10 g Phenylessigsäure	30 g Aethylalkohol abs.	0,3 g HCl	4 Std.	9,5 g	78,7 %
10 g „	30 g „	0,9 g HCl	4 Std.	10,5 g	87 %
10 g Zimmtsäure	30 g Aethylalkohol abs.	0,3 g HCl	5 Std.	9 g	75,6 %
40 g „	120 g „	1,2 g HCl	5 Std.	37,5 g	78,4 %
15 g „	45 g „	1,35 g HCl	5 Std.	15,4 g	86,3 %
15 g „	45 g „	4,5 g conc. H_2SO_4	5 Std.	16 g	89,7 %
10 g Crotonsäure	30 g Aethylalkohol abs.	0,3 g HCl	5 Std.	6 g	45,2 %
5 g „	15 g „	1,5 g conc. H_2SO_4	4 Std.	3,6 g	54,3 %
5 g Mandelsäure	15 g Aethylalkohol abs.	0,15 g HCl	4 Std.	4 g	67,5 %
5 g „	15 g „	1,5 g conc. H_2SO_4	4 Std.	3,7 g	62,5 %

Säuren.	Alkohol.	Mineralsäure.	Dauer des Kochens.	Ausbeute an neutralem Ester	
				rein	% der Theorie
15 g Salicylsäure	60 g Aethylalkohol abs.	0,6 g HCl	7 Std.	3,7 g	20 %
15 g „	30 g „	0,9 g HCl	5 Std.	6,6 g	36,6 %
10 g „	80 g „	2.4 g HCl	4 Std.	4,2 g	34,9 %
10 g „	30 g „	6 g conc. H_2SO_4	4 Std.	6,5 g	54 %
10 g „	100 g Methylalkohol (über K_2CO_3 getrocknet)	5 g HCl	4 Std.	6 g	54,5 %
10 g Glycolsäure	30 g Aethylalkohol abs.	0,3 g HCl	4 Std.	9 g	65,8 %
10 g Lävulinsäure	30 g Aethylalkohol abs.	0,3 g HCl	4 Std.	9,5 g	76,5 %
10 g Bernsteinsäure	50 g Aethylalkohol abs.	0,5 g HCl	4 Std.	10,9 g	73,9 %
10 g „	50 g „	1,5 g HCl	4 Std.	10,8 g	73,2 %
10 g „	40 g „	4 g conc. H_2SO_4	4 Std.	10,9 g	73,9 %
10 g Fumarsäure	40 g Aethylalkohol abs.	0,4 g HCl	4 Std.	10,1 g	68,2 %
20 g Citronensäure (wasserhaltig)	80 g Aethylalkohol abs.	0,8 g HCl	4 Std.	10,5 g	40 %
10 g „	40 g „	1,2 g HCl	4 Std.	8,85 g	67,3 %
30 g „	120 g „	12 g conc. H_2SO_4	4 Std.	25,7 g	65,1 %
10 g Phtalsäure	40 g Aethylalkohol abs.	0,4 g HCl	4 Std.	4 g	30 %
10 g Phtalsäureanhydrid	50 g „	0,5 g HCl	4 Std.	7,3 g	48,6 %
10 g „	50 g „	1,5 g HCl	4 Std.	9,5 g	63,3 %
3 g Terephtalsäure	18 g Aethylalkohol abs.	0,54 g HCl	50 Std. im Einschlussrohr auf 100° erhitzt	3 g	74,7 %
10 g Aepfelsäure	40 g Aethylalkohol abs.	0,4 g HCl	4 Std.	10 g	70,5 %
20 g Weinsäure	80 g Aethylalkohol abs.	0,8 g HCl	4 Std.	20 g	72,8 %
5 g Schleimsäure	25 g Aethylalkohol abs.	0,75 g HCl	12 Std.	3 g	47,3 %
5 g „	25 g Methylalkohol (über K_2CO_3 getrocknet)	0,75 g HCl	24 Std. im Einschlussrohr auf 100° erhitzt	5,15 g	90,8 %

Bei α-Naphtoe-Phenylessig- und Zimmtsäure verläuft die Esterbildung fast genau so wie bei der Benzoesäure, während die Crotonsäure nur 54 % an reinem Ester lieferte.

Die Mandelsäure ergab beim vierstündigen Kochen mit der dreifachen Menge Aethylalkohol, der 1 % Salzsäure enthielt, 67,5 % des reinen Esters; bei der Salicylsäure aber erhielt ich mit der dreifachen Menge Alkohol, der 20 % conc. Schwefelsäure enthielt, nur 54 % Salicylsäureäthylester; der Grund dieser schlechten Ausbeute ist nach V. Meyer[1]) in dem störenden Einfluss der Hydroxylgruppe zu suchen.

Der Glycolsäureäther, der bisher nicht direkt aus seinen Componenten dargestellt worden ist, lieferte schon beim Kochen mit einprocentiger alkoholischer Salzsäure recht gute Resultate. Erhebliche Schwierigkeiten dagegen zeigten sich bei der Brenztraubensäure, wo der Zusatz der Mineralsäure keinen Vorteil gewährt; ich habe von der weiteren Verfolgung der Reaktion Abstand genommen, da L. Simon (Thèses, Paris 1895) vor kurzem gezeigt hat, dass der Ester beim mehrstündigen Kochen aequimolekularer Mengen Brenztraubensäure und Alkohol in vorzüglicher Ausbeute entsteht.

Die Lävulin-Bernstein- und Fumarsäure ergaben mit einprocentiger Salzsäure befriedigende Ausbeuten, während sich das Ergebnis bei der Citronensäure nicht allzu günstig gestaltete; bei der Phtalsäure ist die Anwendung stärkerer Mineralsäure vorteilhafter, während bei der Terephtal-, Aepfel- und Weinsäure die Esterbildung recht glatt verläuft.

Die Veresterung der Schleimsäure durch Behandeln mit Alkohol und Salzsäure soll nach Limpricht[2])

[1]) Ber. 27, 1581.
[2]) Ann. 165, 254.

nicht gelingen; meine Versuche beweisen das Gegenteil; allerdings wird die Operation durch die geringe Löslichkeit der Schleimsäure in Alkohol sehr erschwert.

Die Mellithsäure endlich lieferte mit Alkohol und Salzsäure keine Spur des gewünschten Körpers, was sich mit den Erfahrungen von Wöhlert und Schwarz[1]) vollständig deckt. Victor Meyer[2]) erklärt dies eigentümliche Verhalten der Mellithsäure aus der beiderseitigen Besetzung der Orthostellung neben jedem Carboxyl durch andere Carboxylgruppen.

Um die Ester zu isolieren, wurde in der Regel der angewandte Alkohol zur Hälfte abdestilliert, der Rückstand in die fünffache Menge Wasser gegossen, mit Soda neutralisiert und der Ester mit Aether aufgenommen. Der Terephtalsäureester, welcher fest und in Wasser unlöslich ist, konnte direkt filtriert werden, ebenso der Schleimsäuremethylester, der in kaltem Methylalkohol äusserst schwer löslich ist. Bei den in Wasser löslichen Estern wurde die Reaktionsflüssigkeit direkt mit gepulvertem Kaliumcarbonat neutralisiert, die gelösten Kalisalze durch Zusatz von abs. Aether gefällt und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

---

[1]) Ann. 66, 49.
[2]) Ber. 27, 3146.

Experimenteller Teil.

Benzoesäureäthylester[1]).

$C_6H_5 \cdot CO \cdot OC_2H_5$

50 g Benzoesäure werden mit 100 g Aethylalkohol abs., der 3 % Salzsäuregas enthält, zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann der grösste Teil des Alkohols auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand mit 300 ccm Wasser versetzt, mit fester Soda neutralisiert, ausgeäthert, mit Pottasche getrocknet und fractioniert. Siedepunkt 212°. Ausbeute an reinem Ester: 46,8 g; 74,6 % der Theorie.

II. Derselbe Versuch mit 1 % Salzsäure wiederholt. Ausbeute: 39,7 g; 63,2 % der Theorie.

III. 50 g Benzoesäure + 150 g Aethylalkohol abs. von 1 % Salzsäure 2 Stunden gekocht. Ausbeute: 42,72 g; 68,1 % der Theorie.

IV. 50 g Benzoesäure + 100 g Aethylalkohol abs. + 10 g conc. Schwefelsäure 3 Std. gekocht. Ausbeute: 55 g, mithin fast 90 % der Theorie.

α-Naphtoesäureäthylester[2]).

$C_{10}H_7 \cdot CO \cdot OC_2H_5$

Während für die Bereitung des Benzoesäureäthylesters die Schwefelsäure vorzuziehen ist, bietet

[1]) Vergl. E. Fischer, Darst. org. Präp., S. 8, und H. Erdmann, Anleitung zur Darst. org. Präp., S. 296.

[2]) Hofmann, Ber. 1, 39.

sie bei der α-Naphtoesäure keinen Vorteil. Man kocht 10 g α-Naphtoesäure mit der dreifachen Menge Aethylalkohol abs., der 3 % Salzsäure enthält, 4 Stunden am Rückflusskühler, dann wird der Alkohol zur Hälfte auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand in 100 ccm Wasser gegeben und mit fester Soda neutralisiert. Der Ester wird mit Aether aufgenommen und nach dem Verdampfen des Aethers über Pottasche getrocknet und fractioniert. Siedepunkt 301—302 °. Ausbeute: 8,7 g an reinem Ester: 74,8 % der Theorie.

II. 10 g α-Naphtoesäure + 30 g Aethylalkohol abs. + 3 g conc. H_2SO_4. Ausbeute: 8,5 g; 73,1 % der Theorie.

Phenylessigsäureäthylester [1]).

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$

Sehr glatt verläuft die Esterbildung bei der Phenylessigsäure, wo eine dreiprocentige Salzsäure, wenn man von den Verlusten der Isolierung abstrahiert, eine nahezu quantitative Ausbeute bewirkt. Zur Darstellung des Esters kocht man 10 g Phenylessigsäure mit der dreifachen Gewichtsmenge Aethylalkohol abs., der 3 % Salzsäure enthält, 4 Stunden am Rückflusskühler, giesst das Reaktionsprodukt in 200 ccm Wasser, neutralisiert mit Soda, nimmt den Ester mit Aether auf und fractioniert ihn schliesslich nach dem Trocknen über Pottasche. Siedepunkt 225 bis 226 °. Ausbeute an reinem Ester: 10,5 g; 87 % der Theorie.

II. 10 g Phenylessigsäure + 30 g Aethylalkohol abs., der 1 % HCl enthält, 4 Stunden gekocht. Ausbeute: 9,5 g; 78,7 % der Theorie.

---

[1]) Radziszewsky, Ber. 2, 208.

Zimmtsäureäthylester[1]).

$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot OC_2H_5$

Eine Lösung von 10 g Zimmtsäure in 30 g Aethylalkohol abs., der 1 % Salzsäuregas enthält, wird 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht, das Gemisch nach partieller Verdampfung des Alkohols in 200 ccm destillirten Wassers gegossen, mit Soda neutralisiert, der ölige Ester mit Aether extrahiert und nach dem Verdampfen des Aethers über Pottasche getrocknet und fractioniert. Siedepunkt 263°. Ausbeute an reinem Ester: 9 g; 75,6 % der Theorie.

II. 40 g Zimmtsäure + 120 g Aethylalkohol abs. von 1 % HCl 5 Stunden gekocht. Ausbeute: 37,5 g; 78,4 % der Theorie.

III. 15 g Zimmtsäure + 45 g Aethylalkohol abs. von 3 % HCl 5 Stunden gekocht Ausbeute: 15.4 g; 86,3 % der Theorie.

IV. 15 g Zimmtsäure + 45 g Aethylalkohol abs. + 4,5 g conc. H_2SO_4 5 Stunden gekocht. Ausbeute: 16 g; 89,7 % der Theorie.

Auch hier wie bei der Benzoesäure ist also die Verwendung eines 10 % Schwefelsäure haltigen Alkohols von grösstem Vorteil.

Crotonsäureäthylester[2]).

$CH_3 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot OC_2H_5$

Bei der Crotonsäure betrug die Ausbeute nur 54 % der Theorie an Ester; Krämer und Grodzki, die den Ester zuerst darstellten, geben weder über Darstellungsmethode noch Ausbeute etwas an, so dass ein Vergleich nicht möglich ist; wegen der grossen Kostspieligkeit des Materials aber wurde von weiteren Variationen abgesehen.

---

[1]) Anschütz, Kinnicut Ber. 1220.

[2]) Krämer, Grodzki, Ber. 11, 1359.

10 g Crotonsäure werden mit der fünffachen Menge Aethylalkohol abs., der 1 % Salzsäuregas enthält, fünf Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann der Alkohol zur Hälfte auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand mit der fünffachen Menge Wasser versetzt. Das abgeschiedene Oel wird mit Aether aufgenommen, über Kaliumcarbonat getrocknet und fractioniert. Siedepunkt 135°. Das Präparat enthielt eine geringe Spur Chlor. Ausbeute: 6 g; 45,2 % der Theorie.

II. Derselbe Versuch mit 5 g Crotonsäure + 15 g Aethylalkohol abs. + 1,5 g conc. H_2SO_4 wiederholt. Ausbeute: 3,6 g; 54,3 % der Theorie.

Mandelsäureäthylester [1]).

$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot OC_2H_5$

Naquet und Longuine gewannen den Ester durch Erhitzen von mandelsaurem Silber mit Jodäthyl auf 100°; bequemer gelingt die Operation nach der hier gegebenen Vorschrift.

5 g Mandelsäure werden in 30 g abs. Aethylalkohol, der 1 % Chlorwasserstoff enthält, gelöst und vier Stunden am Rückflusskühler gekocht, der Alkohol auf dem Wasserbade partiell abdestilliert und der Rückstand mit 50 ccm Wasser versetzt, mit Soda neutralisiert, das abgeschiedene Oel ausgeäthert, über Pottasche getrocknet und fractioniert. Siedepunkt 259°. Ausbeute: 4 g reinen Ester; 67,5 % der Theorie.

II. 5 g Mandelsäure + 15 g Aethylalkohol abs. + 1,5 g conc. H_2SO_4 4 Stunden gekocht. Ausbeute: 3,7 g; 62,5 % der Theorie.

---

[1]) Naquet u. Longuine, Ann. 139, 301.

Salicylsäureäthyl- und Methylester[1]).

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CO\cdot OC_2H_5(\cdot OCH_3)\end{cases}$$

Dass die Salicylsäure schwierig verestert wird, ist aus den Versuchen von V. Meyer[2]) bekannt; die Ausbeute steigt in Uebereinstimmung mit den Erfahrungen V. Meyer's erheblich mit der Concentration der Säure. Man kocht 15 g Salicylsäure mit der dreifachen Menge Aethylalkohol abs., der 3 % Salzsäuregas enthält, fünf Stunden am Rückflusskühler, verdampft den Alkohol zur Hälfte und giesst das Ganze in 200 ccm Wasser, neutralisiert mit Natroncarbonat, nimmt mit Aether auf, trocknet den Ester über kohlensaurem Kali und fractioniert ihn schliesslich. Siedepunkt 226°. Ausbeute an reinem Ester: 6,6 g; 36,6 % der Theorie.

II. 15 g Salicylsäure + 60 g Aethylalkohol abs., von 3 % HCl 4 Stunden gekocht. Ausbeute: 5,8 g; 32,1 % der Theorie.

III. 10 g Salicylsäure + 80 g Aethylalkohol abs., von 3 % HCl 4 Stunden gekocht. Ausbeute: 4,2 g; 34,9 % der Theorie.

IV. 15 g Salicylsäure + 60 g Aethylalkohol abs., von 1 % HCl 7 Stunden gekocht. Ausbeute: 3,7 g; 20 % der Theorie.

V. 10 g Salicylsäure + 30 g Aethylalkohol abs. + 6 g conc. H_2SO_4. Ausbeute: 6,5 g; 54 % der Theorie nach vierstündigem Kochen.

VI. 10 g Salicylsäure + 100 g Methylalkohol (über K_2CO_3 getrocknet) von 5 % HCl 4 Stunden gekocht. Ausbeute: 6 g; 55,4 % der Theorie.

---

[1]) Cahours, Ann. 52, 332; Göttig, Ber. 9, 1473.

[2]) Ber. 27, 1581.

Glycolsäureäthylester [1]).

$$CH_2(OH) \cdot CO \cdot OC_2H_5$$

Statt des umständlichen Heintz'schen Verfahrens zur Bereitung dieser Verbindung empfiehlt sich besser folgende Vorschrift:

10 g Glycolsäure werden mit 30 g Aethylalkohol abs., der 1 % Chlorwasserstoff enthält, 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die alkoholische Lösung wird abgekühlt mit gepulvertem Kaliumcarbonat versetzt und bis zur Neutralität geschüttelt; dann wird mit soviel absolutem Aether versetzt, als noch eine Fällung erfolgt, von den Kalisalzen abfiltriert, der Aether verdampft und die alkoholische Lösung des Esters der fractionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Unter dem Druck von 14 mm siedet der Ester ziemlich constant bei 75°. Farbloses in Wasser leicht lösliches Oel. Ausbeute: 9 g; 65.8 % der Theorie.

Lävulinsäureäthylester [2]).

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$$

Für die Darstellung dieser Verbindung wurde zunächst die käufliche Lävulinsäure durch fractionierte Destillation im Vakuum gereinigt. 10 g gereinigter Lävulinsäure wurden mit 30 g Aethylalkohol abs., der 1 % enthielt, 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht, der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand mit 50 ccm abs. Aether versetzt und mit trockenem gepulverten Kaliumcarbonat bis zur Neutralität geschüttelt und fractioniert. Siedepunkt 201°. Ausbeute an reinem Ester: 9.5 g; 75.8 % der Theorie.

[1]) Heintz, Ann. 123, 326.
[2]) Grote, Tollens, Ann. 206, 210.

Bernsteinsäurediäthylester[1]).

$$C_2H_4\begin{cases}CO \cdot OC_2H_5\\CO \cdot OC_2H_5\end{cases}$$

Die Bernsteinsäure liefert, unter dem Einfluss einprocentiger alkoholischer Salzsäure recht gute Resultate, während die Anwendung stärkerer Mineralsäuren keinen Vorteil bietet. Man kocht 10 g Bernsteinsäure mit 50 g abs. Aethylalkohol von 1 % HCl 4 Stunden am Rückflusskühler, destilliert den Alkohol zur Hälfte ab, versetzt mit 300 ccm Wasser, neutralisiert mit Soda, äthert aus, trocknet den Ester über Pottasche und fractioniert. Siedepunkt 217 °. Ausbeute: 10,9 g; 73,9 % der Theorie.

II. 10 g Bernsteinsäure + 50 g Aethylalkohol abs. von 3 % HCl 4 Stunden gekocht. Ausbeute: 10,8 g; 73,2 % der Theorie.

III. 10 g Bernsteinsäure + 40 g Aethylalkohol abs. + 4 g conc. H_2SO_4 4 Stunden gekocht. Ausbeute: 10,9 g; 73,9 % der Theorie.

Fumarsäureäthylester[2]).

$$C_2H_2 \cdot (CO \cdot OC_2H_5)_2$$

Anschütz stellte den Ester auf einem Umwege durch Erhitzen von fumarsaurem Silber mit Jodäthyl dar; bequemer und recht gut gelingt der Versuch auf folgende Weise: 10 g Fumarsäure werden mit der vierfachen Menge abs. Aethylalkohol, der 1 % Salzsäure enthält, 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht, der Alkohol grösstenteils abdestilliert und das Gemisch in die fünffache Menge Wasser gegossen. Man neutralisiert mit kohlensaurem

[1]) Fehling, durch Einleiten von Salzsäure in die alkoh. Lösung; Eghis, Ber. 6, 1178.

[2]) Anschütz, Ber. 11, 1644.

Natron, äthert aus, trocknet den Ester über geglühter Pottasche und fractioniert. Siedepunkt 215°. Ausbeute an reinem Ester: 10,1 g; 68,2 % der Theorie.

Citronensäuretriäthylester[1]).

$C_3H_4(OH) \cdot (CO \cdot OC_2H_5)_3$

Die Bildung dieser Verbindung gestaltete sich am günstigsten unter dem Einfluss dreiprocentiger alkoholischer Salzsäure; die Resultate dürften ungefähr dieselben sein wie bei dem von Conen[2]) angewandten Verfahren.

10 g Citronensäure und 40 g Aethylalkohol abs., der 3 % Salzsäure enthält, werden 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht, der Alkohol grösstenteils abdestilliert, der Rückstand in 200 ccm Wasser gegeben, mit Soda neutralisiert, der ölige Ester mit Aether aufgenommen, über Pottasche getrocknet und im luftverdünnten Raum fractioniert. Unter dem Druck von 38,5 mm siedet der Ester bei 200° ganz unzersetzt. Ausbeute: 8,85 g; 66,5 % der Theorie.

II. 20 g Citronensäure + 80 g Aethylalkohol abs., von 1 % HCl 4 Stunden gekocht. Ausbeute: 10,5 g; 40 % der Theorie.

III. 30 g Citronensäure + 120 g Aethylalkohol abs. + 12 g conc. H_2SO_4 4 Stunden gekocht. Ausbeute: 25,7 g; 59,6 % der Theorie.

Phtalsäureäthylester[3]).

$C_6H_4 \cdot (CO \cdot OC_2H_5)_2$

10 g Phatsäureanhydrid werden mit 50 g Aethylalkohol abs., der 3 % Salzsäure enthält, 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann die Hälfte des

[1]) St. Erve, Ann. 60, 325.
[2]) Ber. 12, 1653.
[3]) Graebe, Born, Ann. 142, 344.

Alkohols auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand in die fünffache Menge Wasser gegeben, mit kohlensaurem Natron neutralisiert, das abgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen und nach dem Verdampfen des Aethers über Kaliumcarbonat getrocknet und fractioniert. Siedepunkt 288°. Ausbeute an reinem Ester: 9,5 g; 63,3 % der Theorie.

II. 10 g Phtalsäureanhydrid + 50 g Aethylalkohol abs., von 1 % HCl 4 Stunden gekocht. Ausbeute: 7,3 g; 48,6 % der Theorie.

III. 10 g Phtalsäure + 40 g Aethylalkohol abs., von 1 % HCl 4 Stunden gekocht. Ausbeute: 4 g; 30 % der Theorie.

Terephtalsäureäthylester [1]).

$C_6H_4 \cdot (CO \cdot OC_2H_5)_2$

Bei der Therephtalsäure, die in Alkohol so gut wie unlöslich ist, habe ich wegen des starken Stossens beim Kochen 3 g Terephtalsäure mit der sechsfachen Menge abs. Aethylalkohol, der 3 % Salzsäure enthielt, 50 Stunden im Einschlussrohr auf 100° erhitzt. Sehr viel schneller verläuft die Esterbildung allerdings beim Kochen am Rückflusskühler, wie V. Meyer [2]), der mein Verfahren zur Bereitung des Methylesters hier anwandte, kürzlich erwähnte. Nach Ablauf dieser Zeit war die ganze Menge der angewandten Säure in Lösung gegangen. Der Alkohol wurde jetzt abdestilliert und der Rückstand mit Sodalösung behandelt; nach kurzer Zeit erstarrte derselbe zu langen Nadeln, die auf ein Filter geworfen und zur Entfernung der Soda mit destilliertem Wasser gewaschen wurden. Ausbeute 3 g; 74,7 % der Theorie.

---

[1]) Schwanert, Ann. 132, 269.

[2]) Ber. 28, 2774.

Aepfelsäurediäthylester[1]).

$C_2H_3(OH) \cdot (CO \cdot OC_2H_5)_2$

Eine Lösung von 10 g Aepfelsäure in 40 g abs. Aethylalkohol, der 1 % HCl enthält, wird 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht; dann wird der Alkohol auf dem Wasserbade grösstenteils abdestilliert, der Rückstand mit 50 ccm Wasser vermischt, mit Soda neutralisiert und der Ester mit Aether extrahiert, über Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum destilliert. Siedepunkt 138° bei 14 mm Druck. Ausbeute an reinem Ester: 10 g; 70,3 % der Theorie.

Weinsäurediäthylester[2]).

$C_2H_2(OH)_2CO \cdot OC_2H_5)_2$

Recht umständlich ist eine in den Annalen gegebene Vorschrift zur Herstellung des Weinsäurediäthylesters, nach der eine alkoholische Lösung von Weinsäure mehrere Tage erwärmt werden muss; viel einfacher und besser ist daher folgendes Verfahren:

Man kocht 20 g Weinsäure mit 40 g Aethylalkohol abs., der 1 % Salzsäure enthält, 4 Stunden am Rückflusskühler und neutralisiert das Gemisch unter beständiger Kühlung durch eine Kältemischung vorsichtig mit alkoholischer Kalilauge; dann wird der Alkohol grösstenteils auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand zur Fällung gelöster Kalisalze mit absolutem Aether versetzt. Das Filtrat wird zunächst auf dem Wasserbade verdampft und dann im luftverdünnten Raume fractioniert. Unter dem Druck von 16 mm siedet der Ester bei 164° ganz unzersetzt. Ausbeute an reinem Ester: 20 g; 72,8 % der Theorie.

---

[1]) Wislicenus, Ann. 129, 181.

[2]) Ann. 189, 324.

Schleimsäuredimethylester[1]).

$C_4H_4(OH)_4(CO \cdot OCH_3)_2$

Wie ich bereits in der Einleitung erwähnte, soll nach Limpricht's[2]) Annahme die Veresterung der Schleimsäure durch Behandeln mit Alkohol und Salzsäure nicht gelingen; nachfolgende Versuche beweisen das Gegenteil, allerdings wird die Operation durch die geringe Löslichkeit der Schleimsäure in Alkohol sehr erschwert.

5 g Schleimsäure werden mit 25 g Methylalkohol, der über Kaliumcarbonat getrocknet ist und 3 % Salzsäure enthält, 24 Stunden im Einschlussrohr auf 100° erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Schleimsäure vollständig in Lösung gegangen und beim Erkalten krystallisiert der Ester, der in kaltem Methylalkohol nahezu unlöslich ist, in prächtigen Nadeln aus. Die Krystalle wurden auf ein Filter geworfen und nach dem Trocknen gewogen. Ausbeute: 5,15 g; 90,8 % der Theorie.

Für die Analyse wurde das Produkt aus Aethylalkohol umkrystallisiert; es krystallisiert aus diesem Lösungsmittel in feinen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 188° und hat, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung $C_8H_{14}O_8$.

Analyse:

Berechnet für $C_8H_{14}O_8$: 0,1958 g Substanz gaben 0,2904 CO_2 und 0,1092 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 40,3 %	40,4 %
H = 5,9 %	6,1 %

II. 5 g Schleimsäure wurden nach dem bekannten Malaguti'schen Verfahren: „Lösen der Schleimsäure in warmer concentrirter Schwefelsäure und

[1]) Ann. Chim. et Phys. [2] 63, 86, Malaguti.
[2]) Ann. 165, 254.

Eintragen in Methylalkohol" verestert. Ausbeute: 5,2 g Rohprodukt; 94,1 % der Theorie.

Empfehlenswerter dürfte die von mir gegebene Vorschrift sein, da das erhaltene Produkt sofort rein ist und der im Ueberschuss angewandte Alkohol leicht zurückgenommen werden kann.

Schleimsäurediäthylester [1]).

$C_4H_4(OH)_4(CO \cdot OC_2H_5)_2$

Zur Gewinnung dieser Verbindung werden 5 g gereinigte Schleimsäure mit der fünffachen Gewichtsmenge Aethylalkohol abs., der 3 % Salzsäure enthält, zwölf Stunden am Rückflusskühler gekocht, die noch heisse Flüssigkeit zur Trennung von unveränderter Schleimsäure durch ein angewärmtes Faltenfilter gegossen und durch Einstellen in eine Kältemischung die Krystallisation bewirkt. Ausbeute: 3 g: 47,3 % der Theorie.

Für die Analyse wird das Produkt aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert; es krystallisiert in feinen farblosen Prismen, schmilzt bei 163° und hat, über Schwefelsäure getrocknet, die Formel: $C_{10}H_{18}O_8$.

Analyse:

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_8$: 0,2471 Substanz gaben 0,4067 CO_2 und 0,1514 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 45,1 %	44,92 %
H = 6,8 %	6,7 %

5 g Schleimsäure, die nach Malaguti verestert wurden, gaben 5,3 g Rohprodukt; 83,6 % der Theorie. Deshalb ist für die Bereitung des Diäthylesters dies Verfahren vorzuziehen.

[1]) Malaguti, Ann. Chim. et Phys. [2] 63, 86.

Zweiter Teil.

Ueber die Verbindungen des Acetons mit einigen mehrwertigen Alkoholen.

Einleitung.

Die erste acetalartige Verbindung eines mehrwertigen Alkohols ist von Wurtz[1]) durch andauerndes Erhitzen von Aethylenglycol mit Acetaldehyd auf 100° dargestellt worden. Auf demselben Wege haben später Harnatzki und Mentschutkin[2]) das Glycerin mit dem Acet-Valer- und Benzaldehyd combiniert; wegen der leichten Spaltbarkeit waren indes die entstandenen Produkte für die Erkennung der betreffenden Alkohole wenig von Nutzen. Einen wesentlichen Fortschritt für die Charakterisierung höherwertiger Alkohole bedeutete es, als es Meunier[3]) gelang, den Manuit und Sorbit mit dem Bittermandelöl bei Gegenwart starker Salz- oder Schwefelsäure zu wohl charakterisierten, in Wasser fast unlöslichen Verbindungen zu combinieren. Meunier selbst bediente sich dieser neuen Derivate mit Erfolg zum Nachweis der beiden Alkohole in einigen Pflanzensäften.

---

[1]) Ann. d. Chem. 120, 328.

[2]) Ann. d. Chem. 136, 126.

[3]) J. Meunier, Compt. rend. 106, 1425 u. 1732; 107, 910; 108, 408; 103, 148; 110, 577.

Später ist das Verfahren mit grossem Vorteil von anderen Autoren für die Verkuppeluug einer beträchtlichen Anzahl von Polyalkoholen mit dem Benzaldehyd angewandt worden, so dass ich hier folgende Benzalverbindungen zusammenstellen kann:

Tribenzal-Mannit, Tribenzal-Talit, Monobenzal- und Dibenzal-Sorbit, Dibenzal-Perseit[1]), Monobenzal-α-Glucoheptit[2]), Dibenzal-Xylit[3]), Dibenzal-Adonit[4]), eine Benzalverbindung des α-Glucooctits[5]), Dibenzal-Dulcit[6]), Monobenzal-Arabit, Dibenzal-Erythrit, Benzal-Glycerin und endlich Benzal-Trimethylenglycol.

Unter gleichen Bedingungen entstanden, variiren die Benzalverbindungen nahe verwandter Polyalkohole beträchtlich in ihrer Zusammensetzung, dermassen, dass z. B. der Mannit drei, der Sorbit zwei und der verwandte α-Glucoheptit nur eine Benzalgruppe fixiert. Dies ungleichartige Verhalten ist nach E. Fischer[7]) in dem Einfluss der Configuration auf die Bildung der Benzalverbindungen zu suchen. Weder die Anwendung starker Mineralsäuren, noch blosses Erhitzen der Componenten auf höhere Temperatur scheint bei Versuchen, die hochwertigen Alkohole mit den Ketonen zu vereinigen, von Erfolg zu sein.

Angeregt durch die Erfahrungen über die stark wasserentziehende Wirkung verdünnter Mineral-

---

[1]) Maquenne, Ann. chim. phys. [6] 19, 12.

[2]) E. Fischer, Ann. d. Chem. 270, 82.

[3]) E. Fischer und Stahel, Ber. 24, 538, und Bertrand, Bull. Soc. Chem. [3] 5, 556.

[4]) E. Fischer, Ber. 26, 637.

[5]) E. Fischer, Ann. d. Chem. 270, 99.

[6]) E. Fischer, Ber. 27, 1533—1537.

[7]) E. Fischer, Ber. 27, 1530.

säuren bei der Darstellung der Alkoholglycoside[1]) und der Ester beobachtete E. Fischer[2]), dass auch die Polyalkohole durch die Anwendung von sehr verdünnter Salzsäure sich leicht und ohne Schwierigkeiten mit dem Aceton combinieren lassen. Der Mannit nimmt dabei drei Moleküle Aceton auf und verwandelt sich nach der Gleichung:

$$C_6H_{14}O_6+3C_3H_6O = C_{15}H_{26}O_6+3H_2O$$

in eine Verbindung, die Fischer Triaceton-Mannit benennt, das Glycerin dagegen fixiert ein Molekül Aceton nach der Gleichung:

$$C_3H_8O_3+C_6H_6O = C_6H_{12}O_3+H_2O$$

Beide Resultate liessen zunächst vermuten, dass bei der Combination mehrwertiger Alkohole mit dem Aceton unter Einfluss der Configuration ähnliche Unterschiede eintreten würden wie bei den Benzalderivaten. Auf Veranlassung von Herrn Prof. E. Fischer habe ich deshalb die leichter zugänglichen Polyalkohole mit dem Keton combiniert, hier aber einen viel gleichmässigeren Verlauf der Reaktion beobachtet, als es bei dem Bittermandelöl der Fall ist, denn Erythrit, Arabit und Adonit nehmen zwei Moleküle Aceton auf, Sorbit und α-Glucoheptit liefern ebenso wie der Manuit ein Triacetonderivat, nur der Dulcit macht eine Ausnahme, weil hier eine Diaceton-Verbindung entsteht. Beim Trimethylenglycol endlich sind meine Bemühungen, ein Acetonderivat zu gewinnen, überhaupt erfolglos geblieben.

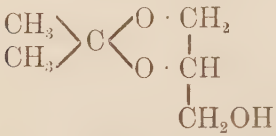
Besonders bemerkenswert ist die grosse Flüchtigkeit und der intensiv bittere Geschmack der neuen Acetonverbindungen; im Uebrigen sind sie den Aldehydverbindungen mehrwertiger Alkohole so

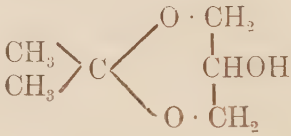
---

[1]) Ber. 28, 1145.
[2]) Ber. 28, 1167.

ähnlich, dass E. Fischer[1]) ihnen dieselbe Structur zuschreibt in der Annahme, dass sie sämmtlich die Atomgruppe

enthalten und beispielsweise für das Glycerin die beiden folgenden Structurformeln der Acetonverbindung in Betracht zieht:





Da es leider nicht gelungen ist, die Acetonderivate des Aethylen- und Trimethylenglycols zu erhalten, so muss die Frage, welcher von beiden Formeln der Vorzug zu geben ist, einstweilen noch unentschieden bleiben.

Das Aceton ist in diesen Substanzen sehr locker gebunden, so dass der Diaceton-Adonit und Arabit, der Triaceton-Sorbit schon beim blossen Kochen mit Wasser, die übrigen Verbindungen aber beim Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure leicht in die Componenten zerfallen.

[1]) Ber. 28, 1170.

Experimenteller Teil.

Diaceton-Erythrit

$C_4H_6O_4(C_3H_6)_2$

Schüttelt man 10 g fein gepulverten Erythrit mit der achtfachen Menge käuflichem Aceton (Siedepunkt 56—58°), das über Kaliumcarbonat sorgfältig getrocknet ist und 1 % gasförmige Salzsäure enthält, so löst er sich rasch auf und nach zwölfstündigem Stehen ist die Reaktion beendet. Durch Schütteln mit gepulvertem Bleicarbonat wird nun die Salzsäure entfernt und das Filtrat auf dem Wasserbade verdampft; dabei bleibt der Diaceton-Erythrit als gelblicher Syrup zurück, der beim Erkalten sofort krystallinisch erstarrt. Ausbeute: 12,9 g. Theorie 16,2 g.

Aus wenig 50procentigem Alkohol krystallisiert das Produkt in feinen farblosen Prismen, die, über Schwefelsäure getrocknet, die Formel $C_{10}H_{18}O_4$ haben.

Analyse:

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4$:

Angewandt wurden: I. 0,2156 g Substanz, die 0,1678 g H_2O und 0,4699 g CO_2 ergaben.
II. 0,2132 g Substanz, die 0,1729 g H_2O und 0,4614 g CO_2 ergaben.

Berechnet:	Gefunden I:	Gefunden II:
C = 59,4 %	59,37 %	59,0 %
H = 8,9 %	8,7 %	9,0 %

Der Diaceton-Erythrit schmeckt bitter, schmilzt glatt bei 56° und siedet unter dem Druck von 29 mm bei 105—106° ganz unzersetzt. Bei der Destillation unter Atmosphärendruck findet eine partielle Zersetzung statt. Die Verbindung ist in Wasser, Chloroform, Essigäther, Eisessig, Benzol und Ligroin sehr leicht, in Aether dagegen schwer löslich, mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich sehr rasch. Erwärmt man den Diaceton-Erythrit mit der zwanzigfachen Menge Wasser, dem man eine Spur Salzsäure zugesetzt hat einige Zeit, so wird er glatt in seine Componenten gespalten. Die Flüssigkeit hinterlässt nach dem Entfernen der Salzsäure mittels Silberoxyd den Erythrit beim Eindampfen auf dem Wasserbade als Syrup, der bald krystallinisch erstarrt.

Diaceton-Arabit.

$C_5H_5O_5(C_3H_6)_2$

1 Teil fein gepulverter Arabit wird in eine Stöpselflasche gegeben und mit der zwanzigfachen Menge trockenem Aceton, das 1 % Salzsäuregas enthält, bis zur Lösung geschüttelt. Man lässt das Gemenge zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen; dann wird die Hauptmenge der Salzsäure mit gepulvertem Bleicarbonat, der Rest mit Silberoxyd entfernt. Nach dem Filtriren wird das Aceton im luftverdünnten Raume verdampft und der hinterbleibende Syrup sofort der Destillation im Vakuum unterworfen, wobei er bei dem Druck von 23 mm bei 145—152° siedet. Ausbeute: 5,8 g Arabit gaben 6,8 g Acetonkörper; Theorie: 8,8 g.

Der Diaceton-Arabit ist ein farbloser Syrup von bitterem Geschmack und hat, über Pottasche getrocknet und im Vakuum destilliert, die Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O_5$.

Analyse:

Berechnet für $C_{11}H_{20}O_5$: 0,2555 g Substanz gaben 0,5297 g CO_2 und 0,1994 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 56,89 %	56,55 %
H = 8,62 %	8,63 %

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Essigäther, Eisessig, Benzol, Ligroin und kaltem Wasser. Viel schwerer löst sie sich in heissem Wasser; in Folge dessen trübt sich die kalte Lösung beim Erwärmen. Bei längerem Kochen des Körpers mit Wasser tritt Zerfall in die Componenten ein.

Diaceton-Adonit.

$C_5H_8O_5(C_3H_6)_2$

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 10 g fein gepulverten Adonits mit der zwanzigfachen Menge käuflichem über Kaliumcarbonat getrocknetem Aceton, das 1 % Salzsäuregas enthielt, bis zur Lösung, die in wenigen Minuten erfolgte, geschüttelt und das Gemisch zwei Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt; dann wurde der grösste Teil der Salzsäure mit trockenem Bleicarbonat, der Rest mit Silberoxyd ausgefällt. Nach dem Filtrieren wurde das Aceton im luftverdünnten Raume verdampft und der hinterbleibende Syrup sofort der Destillation im Vakuum unterworfen, wobei er bei dem Druck von 17 mm bei 150° bis 155° siedet. Ausbeute: 11,5 g. Theorie: 15,2 g.

Der Diaceton-Adonit ist ein farbloser Syrup von bitterem Geschmack und hat, über Pottasche ge-

trocknet und im Vakuum destilliert, die Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O_5$.

Analyse:

Berechnet für $C_{11}H_{20}O_5$: 0,3202 g Substanz gaben 0,6652 g CO_2 und 0,2522 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 56,89 %	56,69 %
H = 8,62 %	8,75 %

Der Diaceton-Adonit ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Essigäther, Chloroform, Ligroin, Benzol und kaltem Wasser. Viel schwerer löst er sich in heissem Wasser, in Folge dessen trübt sich die kalte Lösung beim Erwärmen; bei längerem Kochen tritt Zerfall in die beiden Componenten ein. Dampft man alsdann die klare Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt ein Syrup, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt und sich leicht als Adonit erweist.

Diaceton-Dulcit.

$C_6H_{10}O_6(C_3H_6)_2$

Da der Dulcit sich sehr schwer in Aceton löst, so ist bei der Bereitung der Acetonverbindung darauf zu achten, dass er in fein gebeuteltem Zustande zur Anwendung gelangt, trotzdem ist zur vollständigen Lösung dreistündiges heftiges Schütteln mit der zwanzigfachen Menge trockenem Aceton, das 1 % gasförmige Salzsäure enthält, erforderlich; nach vierstündigem Stehen der Lösung ist die Reaction beendet. Durch Schütteln mit gepulvertem Bleicarbonat wird nun die Salzsäure entfernt, und das Filtrat verdampft. Der zurückbleibende gelbe Syrup erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Ausbeute: 7,7 g Dulcit gaben 11,35 g Acetonkörper. Theorie: 12,77 g.

Der Diaceton-Dulcit schmeckt bitter, schmilzt bei 98° und siedet unter dem Druck von 18 mm bei 193—195° ganz unzersetzt; er krystallisiert aus wenig Benzol in kleinen, farblosen Säulen, die, über Schwefelsäure getrocknet, die Formel $C_{12}H_{22}O_6$ haben.

Analyse:

Berechnet für $C_{12}H_{22}O_6$: 0,2262 Substanz gaben 0,4534 CO_2 und 0,1752 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 54,96 %	54,69 %
H = 8,39 %	8,6 %

Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigäther, Aether, Chloroform und Eisessig, schwer löslich dagegen in Ligroin. Erwärmt man den Diaceton-Dulcit mit verdünnter Salzsäure, so wird er rasch in seine Componenten zerlegt, die von der Salzsäure befreite Flüssigkeit hinterlässt den entstandenen Dulcit beim Verdampfen sofort als farblose Krystallmasse.

Triaceton-Sorbit.

$C_6H_8O_6(C_3H_6)_3$

Während die Lösung des Mannits und Dulcits in Aceton nur äusserst langsam erfolgt, löst sich gepulverter Sorbit in der zwanzigfachen Menge trockenem Aceton, das 1 % Chlorwasserstoff enthält, beim Schütteln sehr rasch auf. Man lässt die Lösung zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen, entfernt die Hauptmenge der Salzsäure mit Bleicarbonat, den Rest mit Silberoxyd und verdampft das Filtrat. Der zurückbleibende schwach gelbe Syrup wird sofort der fractionierten Destillation im Vakuum unterworfen; der Triaceton-Sorbit siedet bei 25 mm Druck bei 170—175° ganz unzersetzt. Ausbeute: 7 g Dulcit gaben 7,9 g Triaceton-Sorbit. Theorie: 11,5 g.

Beim Abkühlen erstarrt der Syrup zu einer krystallinischen Masse, die, in sehr wenig absolutem Aether gelöst, über Pottasche sorgfältig getrocknet und im Vakuum destilliert, die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O_6$ hat.

Analyse:

Berechnet für $C_{15}H_{26}O_6$: 0,2478 g Substanz gaben 0,5386 g CO_2 und 0,1982 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 59,6 %	59,3 %
H = 8,6 %	8,88 %

Der Triaceton-Sorbit ist eine strahlig-krystallinische Masse und besitzt einen bitteren Geschmack; bei 36° beginnt er zu sintern und ist bei 45° klar geschmolzen. Das Produkt ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aether, Aceton, Essigäther, Eisessig, Ligroin, Petroläther, Benzol, unlöslich dagegen in Wasser. In kleinen Mengen ist er unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig und erstarrt in der Vorlage zu langen Nadeln, beim anhaltenden Kochen mit Wasser dagegen wird er glatt in seine Componenten gespalten.

Triaceton-α-Glucoheptit.

$C_7H_{10}O_7(C_3H_6)_3$

Die Verbindung entsteht unter den gleichen Bedingungen wie die vorige, nur erfolgt die Lösung des α-Glucoheptits in dem Aceton etwas langsamer, so dass zur Lösung des Alkohols in der zwanzigfachen Menge Aceton, das 1 % gasförmige Salzsäure enthielt, ungefähr einstündiges Schütteln erforderlich war. Das Gemisch wird einen Tag bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann die Hauptmenge der Salzsäure mit trockenem Bleicarbonat, der Rest mit Silberoxyd ausgefällt. Das klare Filtrat wird

auf dem Wasserbade verdampft und der zurückbleibende Syrup sofort der fractionierten Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen; er siedet bei 24 mm Druck bei 200 – 201 °. 8 g α-Glucoheptit gaben 8,5 g der Triacetonverbindung, Theorie: 12,5 g.

Das Produkt wurde für die Analyse mit frisch geglühter Pottasche versetzt, im zugeschmolzenen Röhrchen 3 Stunden auf 100 ° erhitzt, dann von der Pottasche abgegossen und im Vakuum destilliert.

Analyse:

Berechnet für $C_{16}H_{28}O_7$: 0,2822 g Substanz gaben 0,5898 g CO_2 und 0,2156 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 57,7 %	57,01 %
H = 8,4 %	8,4 %

Der Triaceton-α-Glucoheptit ist ein sehr dicker, schwach gelber Syrup, der bitter schmeckt. In kaltem Wasser ist die Verbindung verhältnissmässig leicht löslich; leicht löslich ist sie in Aethylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Aether, Essigäther, Chloroform, Eisessig, Benzol und heissem Ligroin, schwer löslich dagegen in heissem Wasser; in Folge dessen trübt sich eine kalte Lösung beim Erwärmen. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich das Produkt reichlich. Mit verdünnter Salzsäure erwärmt, zerfällt es leicht in seine Componenten. Die von der Salzsäure befreite Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen den α-Glucoheptit zunächst als Syrup, der sofort beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im I. chemischen Institut der Universität Berlin im Wintersemester 1894/95 begonnen und am Schlusse des Sommersemesters 1895 zu Ende geführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Emil Fischer, für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, durch die er meine Arbeit förderte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.